





**SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURE OF THE SAME**

**Patent number:** JP63051621  
**Publication date:** 1988-03-04  
**Inventor:** NAITO KAZUMI; IKEZAKI TAKASHI; SHIMODAIRA SABURO  
**Applicant:** SHOWA DENKO KK  
**Classification:**  
- international: **H01G7/00; H01G9/00; H01G9/02; H01G9/032; H01G7/00; H01G9/00; H01G9/02; H01G9/022; (IPC1-7): H01G9/02**  
- european: **H01G9/24C**  
**Application number:** JP19860201770 19860829  
**Priority number(s):** JP19860093451 19860424; JP19850237585 19851025; JP19850193185 19850903; JP19850193184 19850903

**Also published as:**

 EP0213631 (A)  
 US4648010 (A)  
 EP0213631 (A)  
 EP0213631 (B)

Report a data error here

Abstract not available for JP63051621

Abstract of corresponding document: **US4648010**

Disclosed is a solid electrolytic capacitor made of a structural body comprising a metal having a valve action, an oxide film formed on the surface of the metal, a semiconductor layer composed of a mixture of lead dioxide and lead sulfate, which is formed on the oxide film and, formed on the semiconductor layer, (a) a carbon layer, (b) a metal layer or (c) a carbon layer and a metal layer formed thereon. The semiconductor layer is formed by chemically depositing a mixture of lead dioxide and lead sulfate on the oxide film from a reaction mother liquid containing lead ions and persulfate ions.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-66901

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)7月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 G 9/032

H 0 1 G 9/ 02

3 2 1

発明の教2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-201770	(71) 出願人	999999999 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	昭和61年(1986)8月29日	(72) 発明者	内藤 一美 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
(65) 公開番号	特開昭63-51621	(72) 発明者	池崎 隆 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工 株式会社総合技術研究所内
(43) 公開日	昭和63年(1988)3月4日	(72) 発明者	下平 三郎 宮城県泉市南光台2-13-32
(31) 優先権主張番号	特願昭60-193184	(74) 代理人	弁理士 内田 幸男
(32) 優先日	昭60(1985)9月3日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭60-193185		
(32) 優先日	昭60(1985)9月3日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭60-237585		
(32) 優先日	昭60(1985)10月25日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭61-93451		
(32) 優先日	昭61(1986)4月24日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弁作用を有する金属の表面に酸化皮膜、該酸化皮膜上に二酸化鉛と硫酸鉛との混合物からなる半導体層、該半導体層上に (a) カーボン層または (b) 金属層、または (c) カーボン層およびさらにその上に金属層が順次形成された構造体からなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 半導体層が二酸化鉛10～95重量%と硫酸鉛90～5重量%との混合物からなる特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 導電体層が二酸化鉛20～50重量%と硫酸鉛80～50重量%との混合物からなる特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】 弁作用を有する金属がアルミニウム、タンタルおよびニオブからなる群から選ばれる特許請求の範

2

囲第1項から第3項までのいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】 弁作用を有する金属がアルミニウムであり、その上に形成された酸化皮膜がアルミナである特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項6】 金属層が銀、アルミニウムまたは銅からなる特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

10 【請求項7】 弁作用を有する金属の表面に酸化皮膜を形成し、該酸化皮膜上に鉛イオンと過硫酸イオンを含んだ反応母液から二酸化鉛と硫酸鉛の混合物を化学的に析出させて導電体層を形成し、さらにその上に (イ) カーボン層、(ロ) 金属層、または (ハ) カーボン層とそれに次いで金属層を形成する工程を含んでなることを特徴と

する固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項8】反応母液中の鉛イオン濃度が0.1モル/ℓから7モル/ℓの範囲であり、鉛イオンに対する過硫酸イオンのモル比が0.5から3の範囲である特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

【請求項9】反応母液中の鉛イオン濃度が1.3〜5モル/ℓの範囲である特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

【請求項10】反応母液中に酸化剤を混入して、析出する二酸化鉛と硫酸鉛の割合を調節する特許請求の範囲第7項から第9項までのいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】酸化剤の量が過硫酸イオンと等モル以下である特許請求の範囲第10項記載の製造方法。

【請求項12】酸化剤が過酸化水素である特許請求の範囲第10項または第11項記載の製造方法。

【請求項13】弁作用を有する金属がアルミニウム、タンタルおよびニオブからなる群から選ばれる特許請求の範囲第7項から第12項までのいずれかに記載の製造方法。

【請求項14】弁作用を有する金属としてアルミニウムの上に酸化皮膜としてアルミナを形成する特許請求の範囲第7項から第12項までのいずれかに記載の製造方法。

【請求項15】カーボンペーストを塗布することによってカーボン層を形成する特許請求の範囲第7項から第14項までのいずれかに記載の製造方法。

【請求項16】銀、アルミニウムまたは銅のペーストを塗布するか、または蒸着することによって金属層を形成する特許請求の範囲第7項から第15項までのいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、弁作用を有する金属の表面に酸化皮膜、その上に二酸化鉛と硫酸鉛との混合物からなる半導体層を設け、さらにその上にカーボン層および/または金属層を設けた構造体からなる固体電解コンデンサおよびその製法に関する。

【従来の技術】

例えば、特公昭58-21414号公報に記載されるように、二酸化鉛を半導体層として用いた固体電解コンデンサは知られている。しかしながら、上記した従来の固体電解コンデンサの二酸化鉛半導体層は、酸化皮膜上で鉛イオンを含んだ反応母液を熱分解することによって形成させるため、酸化皮膜が熱的に亀裂したり、さらには発生ガスによって化学的に損傷するという問題がある。そのため、この固体電解コンデンサに電圧を印加した際、その酸化皮膜の欠陥部に電流が集中し、絶縁破壊を起こす恐れがある。従って、その耐電圧の信頼性を増すために、化成電圧を定格電圧の3〜5倍にせねばならず、所定の容量を得るためには表面積の大きな大型の陽極体を使用せざるを得ないという問題がある。

このような欠点を防止するために、例えば特開昭54-12447号公報に記載されているように、まず、硝酸マンガンを熱分解して酸化皮膜層上に二酸化マンガンを形成させた後、これを極めて低濃度の鉛イオンと過硫酸イオンを含んだ液につけ、化学的析出によって二酸化マンガンの上に二酸化鉛層を設ける方法が知られている。しかしながら、この方法は、二酸化マンガンを形成させる際に熱反応を行なうために、酸化皮膜の熱的亀裂及び発生ガスによる化学的損傷はさけ難い。

また、特公昭49-29374号公報に記載されているように、酸化皮膜層上に二酸化鉛を化学的析出によって形成させる方法が知られている。しかし、この方法は、二酸化鉛を化学的に析出させるに際して、触媒として銀イオンを必要とするため、本発明の固体電解コンデンサに用いた場合は、銀または銀の化合物が誘電体酸化皮膜に付着した形となり、絶縁抵抗が低下するという問題がある。

このような欠点を解決する方法として、有機半導体であるテトラシアノキノジメタン塩を固体電解質として使用する方法（特開昭57-173928号公報等）が知られているが、テトラシアノキノジメタン塩のコストが極めて高く、かつ塩であるため湿気に対して不安定であるという欠点がある。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明の目的は、酸化皮膜上に工業的に形成することができる二酸化鉛/硫酸鉛混合物からなる半導体層を有する構造体でできた集電効果の良好な固体電解コンデンサを提供することにある。

他の目的は、熱分解反応を利用せずに、しかもコンデンサ性能に悪影響を及ぼす触媒、例えば銀触媒を使用せずに、誘電体皮膜層上に二酸化鉛/硫酸鉛混合物からなる半導体層を形成させる工程を含む固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、弁作用を有する金属の表面に酸化皮膜、該酸化皮膜上に二酸化鉛と硫酸鉛との混合物からなる半導体層、該半導体層上に（a）カーボン層または（b）金属層、または（c）カーボン層およびさらにその上に金属層が順次形成された構造体からなる固体電解コンデンサを提供する。

本発明は、さらに、弁作用を有する金属の表面に酸化皮膜を形成し、該酸化皮膜上に鉛イオンと過硫酸イオンを含んだ反応母液から二酸化鉛と硫酸鉛の混合物を化学的に析出させて半導体層を形成し、さらにその上に（イ）カーボン層、（ロ）金属層または（ハ）カーボン層とそれに次いで金属層を形成する工程を含んでなる固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

弁作用を有する金属としてはタンタル、アルミニウム、ニオブ等の金属を用いることができるが、これらの中ではアルミニウムが好ましい。これらは通常箔の形態で用

いられる。

金属箔の表面に設けられる酸化皮膜は、金属箔と同一金属の酸化物であることが望ましい。金属箔の表面に酸化皮膜を設けるには公知のいかなる方法によってもよい。例えば、アルミニウム箔の表面を電気化学的にエッチングし、さらにホウ酸アンモニウムの液中で電気化学的に処理すればアルミニウム箔上にアルミナ誘電体層が形成される。

酸化皮膜上には二酸化鉛と硫酸鉛との混合物からなる半導体層が形成される。半導体層を、本来半導体の役割を果たす二酸化鉛と絶縁物質である硫酸鉛を主成分とする層で構成すると、硫酸鉛の配合によりコンデンサの漏れ電流値を低減せしめることができる。一方、硫酸鉛の配合により半導体層の電気伝導度が低くなるため、例えば損失係数が大きくなるにもかかわらず、本発明者は従来の固体電解コンデンサと比較しても高水準の性能が維持、発現されることを見出した。

二酸化鉛/硫酸鉛混合物の組成は、二酸化鉛10~95重量%に対して硫酸鉛90~5重量%という広範囲の組成で良好なコンデンサ性能を維持・発現することができるが、とりわけ二酸化鉛20~50重量%に対して硫酸鉛80~50重量%、更には、二酸化鉛25~35重量%に対して硫酸鉛75~65重量%の範囲で漏れ電流値と損失係数のバランスがとりわけ良好である。二酸化鉛が10重量%未満であると導電性が悪くなるために損失係数が大きくなり、またコンデンサ容量が十分に発現されない。95重量%を超えると漏れ電流値が大きくなり、共に本発明の目的を達成することができない。

二酸化鉛/硫酸鉛混合物からなる半導体層は、鉛イオンと過硫酸イオンを含んだ反応母液から化学的に析出させることによって形成される。反応母液としては、鉛イオンおよび過硫酸イオンを含んだ水溶液が使用される。

鉛イオン種及び過硫酸イオン種には特に制限はなく、鉛イオン種を与える化合物の代表例としては、例えばクエン酸鉛、酢酸鉛、塩基性酢酸鉛、ホウフッ化鉛、酢酸鉛水和物等があげられる。一方、過硫酸イオン種を与える化合物の代表例としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリ、過硫酸ナトリウム等があげられる。これらの鉛イオン種および過硫酸イオン種を与える化合物は、それぞれを二種以上混合して使用してもよい。

反応母液中の鉛イオン濃度は、0.1モル/ℓから7モル/ℓの範囲内、好ましくは1.3モル/ℓから5モル/ℓの範囲内である。鉛イオンの濃度が7モル/ℓより高い場合には、反応母液の粘度が高くなりすぎて使用困難となり、また、鉛イオンの濃度が0.1モル/ℓより低い場合には、反応母液中の鉛イオン濃度が薄すぎるため塗布回数を多くしなければならないという難点がある。一方、反応母液中の過硫酸イオン濃度は、鉛イオンに対してモル比で0.05~5の範囲内である。過硫酸イオンの濃度が鉛イオンに対してモル比で5より多いと、未反応の

過硫酸イオンが残るためコスト高となり、また過硫酸イオンの濃度が鉛イオンに対してモル比で0.05より少ないと、未反応の鉛イオンが残り電導性が悪くなるので好ましくない。

反応母液は、鉛イオン種を与える化合物と過硫酸イオン種を与える化合物を同時に水に溶解させて使用してもよく、または予め鉛イオン種を与える化合物と過硫酸イオン種を与える化合物の水溶液をそれぞれ別個に調製しておいて使用直前に混合して使用してもよい。

10 半導体層中の二酸化鉛と硫酸鉛との割合は、過酸化水素等の酸化剤を加えることによって変えることができる。酸化剤の使用量は目的とするコンデンサの損失係数と漏れ電流値のバランスを考慮したうえで予備実験により決定される。

一般には、酸化剤の使用量は反応母液中の過硫酸イオンと等モル以下であることが好ましい。酸化剤の量が過多であると暴走反応が起る。

酸化剤としては、過酸化水素の他に、例えば、次亜塩素酸カルシウム、亜塩素酸カルシウム、塩素酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、クロム酸、過マンガン酸カリ、塩素酸ナトリウムなどが挙げられる。

上記半導体層を析出させるには酸化皮膜を有する弁作用金属を反応母液（鉛イオンと過硫酸イオンを含んだ水溶液）に浸漬するか、または酸化皮膜を有する弁作用金属に反応母液を塗布して反応母液を酸化皮膜に進入させ、放置した後、水洗い乾燥する方法が採用される。

半導体層の上には（イ）金属層または（ロ）カーボン層を形成するか、あるいは（ハ）カーボン層を形成したうえでその上に金属層を形成する。二酸化鉛/硫酸鉛の半導体層の上にカーボン層を設ける方法は格別限定されず、従来公知の方法例えば、カーボンペーストを塗布する方法が採用される。

本発明において、カーボン層の上に金属層を設ける方法としては、例えば銀、アルミニウム、銅等を含んだペーストを塗布する方法、銀、アルミニウム、銅等を蒸着する方法、またはニッケル、銅等をメッキする方法があげられる。前記陽極弁金属層並びに陰極半導体層にリード端子を取付ける方法は、特に制限されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、アルミ箔の陽極の場合には、かしめ付け、高周波接合等の方法が採用される。陰極には、例えば導電ペーストを使用して取付ける方法、半田付けによる方法などが採用される。

40 本発明の固体電解コンデンサは、従来公知の固体電解コンデンサに比較して以下のような利点を有している。

① 半導体層は高温に加熱することなく酸化皮膜層上に形成できるので、酸化皮膜を損傷する恐れがなく、補修のための陽極酸化（再化成）を行なう必要もない。そのため、定格電圧を従来の数倍にあげることができ、同容量、同定格電圧のコンデンサを得るのに、従来のものに比較して形状を小型化できる。

- ② 漏れ電流が小さい。
- ③ 高耐圧である。
- ④ 導電体層の電導度が $10^{-1} \sim 10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と十分に高いためインピーダンスが低い。
- ④ 高周波特性が良い。
- ⑤ 等価直列抵抗が低い。

以上述べた如く構成される本発明の固体電解コンデンサは、例えば樹脂モールド、樹脂ケース、金属製の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムなどの外装により各種用途の汎用コンデンサ製品とすることができる。

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

厚さ $100 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（純度99.99%）を陽極とし、直流及び交流を交互使用により、箔の表面を電気化学的にエッチングして平均細孔径が $2 \mu\text{m}$ で、比表面積を $12 \text{ m}^2/\text{g}$ とした。次いで、このエッチング処理したアルミニウム箔をホウ酸アンモニウムの液中に電気化学的に処理してアルミニウム箔上に誘電体の箔層（アルミナ層）を形成した。

酢酸鉛三水和物の濃度が $2.0 \text{ モル}/\ell$ の水溶液と過硫酸カリの濃度が $0.25 \text{ モル}/\ell$ の水溶液を混合して反応母液を得た。この反応母液を直ちに上記した誘電体薄層に塗布し、減圧下で3時間放置したところ、誘電体薄層上に二酸化鉛含有半導体層が形成した。次いで、この半導体層を水で充分洗浄した後、 $110^\circ\text{C}$ で3時間減圧乾燥した。生成した半導体層は約28重量%の二酸化鉛と約72重量%の硫酸鉛からなる混合物層であることを質量分析、X線分析、赤外分光分析により確認した。

上記のように乾燥した半導体層の上に銀ペーストを塗布して乾燥した後、銀ペーストに陰極リード線を接続し、樹脂封口して固体電解コンデンサを作製した。

#### 実施例 2

実施例 1 で酢酸鉛三水和物の水溶液と過硫酸カリの水溶液からなる反応母液の代わりに、酢酸鉛三水和物の濃度が $3.5 \text{ モル}/\ell$ の水溶液と過硫酸アンモニウムの濃度が $4.2 \text{ モル}/\ell$ の水溶液からなる反応母液を使用した以外は、実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。この固体電解コンデンサの半導体層は約33重量%の二酸化鉛と約67重量%の硫酸鉛からなる混合物層であった。

#### 比較例 1

実施例 1 と同じ誘電体層をもったアルミニウム箔に、従来公知の硝酸鉛の熱分解法によって二酸化鉛のみからなる半導体層を形成させた。以下、実施例 1 と同様にして二酸化鉛層の上に銀ペーストを塗布して乾燥した。次いで、実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作成した。

#### 比較例 2

実施例 2 において、反応母液に $8 \times 10^{-3} \text{ モル}$ の硝酸銀を

加えた以外は、実施例 2 と同様にし固体電解コンデンサを作製した。

#### 実施例 3

実施例 2 で酢酸鉛三水和物と過硫酸アンモニウムの反応母液に過酸化水素の $0.05 \text{ モル}/\ell$ 水溶液を加えた以外は実施例 2 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。この固体電解コンデンサの半導体層は約45重量%の二酸化鉛と約55重量%の硫酸鉛からなる混合物層であった。上記各例で作成した固体電解コンデンサの特性値を表 1 に示す。

表 1

	容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta^*$ (%)	漏れ電流** ( $\mu\text{A}$ )
実施例 1	2.15	0.2	0.03
実施例 2	2.42	0.4	0.05
実施例 3	2.58	0.5	0.08
比較例 1	2.31	9.6	8.2
比較例 2	2.35	1.5	9.6

\* 120Hzでの値

\*\* 25Vでの値

#### 実施例 4

実施例 1 で半導体層上に、銀ペーストを塗布したのに代えてカーボンペーストを塗布した以外は、実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

#### 実施例 5

実施例 2 で半導体層上に、銀ペーストを塗布したのに代えてカーボンペーストを塗布した以外は、実施例 2 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

#### 比較例 3

比較例 1 で半導体層上に、銀ペーストを塗布したのに代えてカーボンペーストを塗布した以外は、比較例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

#### 比較例 4

比較例 2 で半導体層上に、銀ペーストを塗布したのに代えてカーボンペーストを塗布した以外は、比較例 2 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

#### 比較例 5

特公昭49-29374号公報に記載されるように、濃酢酸アンモニウムに溶解された $0.3 \text{ モル}$ の酢酸鉛からなる $250 \text{ ml}$ の溶液と過硫酸アンモニウムの飽和水溶液 $1 \ell$ と $8 \times 10^{-3} \text{ モル}$ の硝酸銀を混合したものを実施例 1 と同様な誘電体薄層に塗布し実施例 4 と同様な方法で固体電解コンデンサを作製した。

この固体電解コンデンサの半導体層は二酸化鉛のみから成っていた。

実施例 4 および 5 ならびに比較例 3, 4 および 5 で作成した固体電解コンデンサの特性値を表 2 に示す。

表 2

	容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta^*$ (%)	漏れ電流** ( $\mu\text{A}$ )
実施例 4	0.61	0.7	0.04
実施例 5	0.60	0.6	0.06
比較例 3	0.62	7.2	6.4
比較例 4	0.58	5	8
比較例 5	0.63	25	15

\* 120Hzでの測定値

\*\* 25Vでの値

## 実施例 6

実施例 1 において、乾燥した半導体層の上に銀ペーストを塗布する手法に代えて、カーボンペーストを塗布して乾燥し、さらにその上に銀ペーストを塗布する手法を用いた他は、実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作成した。

## 実施例 7

実施例 2 において、乾燥した半導体層の上に銀ペーストを塗布する手法に代えて、カーボンペーストを塗布して乾燥し、さらにその上に銀ペーストを塗布する手法を用いた他は、実施例 2 と同様にして固体電解コンデンサを作成した。

## 比較例 6

比較例 1 において、乾燥した半導体層の上に銀ペーストを塗布する手法に代えて、カーボンペーストを塗布して乾燥し、さらにその上に銀ペーストを塗布する手法を用いた他は、比較例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作成した。

## 比較例 7

比較例 2 において、乾燥した半導体層の上に銀ペーストを塗布する手法に代えて、カーボンペーストを塗布して乾燥し、さらにその上に銀ペーストを塗布する手法を用いた他は、比較例 2 と同様にして固体電解コンデンサを作成した。

## 実施例 8

タンタル粉末の焼結体をリン酸水溶液中で陽極酸化して、焼結体に誘電体皮膜を形成した。

酢酸鉛3水和物の濃度が2.2モル/lの水溶液と過硫酸アンモニウムの濃度が2.6モル/lの水溶液を混合して反応母液を得た。この反応母液に、直ちに上記した誘電体皮膜をもった焼結体を浸漬して減圧下に3時間放置したところ、誘電体皮膜上に二酸化鉛含有半導体層が形成された。次いで、半導体層を水で充分洗浄した後、110℃で3時間減圧乾燥した。この浸漬、乾燥の操作を2回繰り返した。生成した半導体層は約25重量%の二酸化鉛と約75重量%の硫酸鉛からなる混合物層であった。

上記のように乾燥した半導体層の上にカーボンペースト

10

を塗布して乾燥した後、銀ペーストで陰極を取り出し、ケースに入れ樹脂封口して固体電解コンデンサを作製した。

実施例6,7および8ならびに比較例6および7で作成した固体電解コンデンサの特性値を表3に示す。

表 3

	容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta^*$ (%)	漏れ電流** ( $\mu\text{A}$ )
実施例 6	0.98	0.2	0.03
実施例 7	1.10	0.3	0.04
実施例 8	0.95	0.3	0.03
比較例 6	1.02	9.4	7.0
比較例 7	1.08	1.2	11.2

\* 120Hzでの測定値

\*\* 25Vでの値

## 実施例 9

長さ5cm、巾0.3cmのアルミニウム箔を陽極とし、交流により箔の表面を電気化学的にエッチング処理した。次いで、エッチングアルミ箔に陽極端子をかしめ付けした後、ホウ酸とホウ酸アンモニウムの水溶液中で電気化学的に処理してアルミナの酸化物層を形成し、低圧用エッチングアルミ化成箔(約2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )を得た。次いで、酢酸鉛三水和物1.8モル/l水溶液と過硫酸アンモニウム1.0モル/l水溶液を各々50℃に保温し混合した後、混液をすばやくアルミナの酸化物層上に塗布し90℃で30分間放置した。生成した半導体層を水で充分に洗って未反応物を除き100℃で減圧乾燥した。生成した半導体層は約28重量%の二酸化鉛と約72重量%の硫酸鉛から成る混合物であることを質量分析、X線分析、赤外分光分析により確認した。さらに、半導体層上にカーボンペースト、銀ペーストを順次塗布し、室温で乾燥した後、固化した銀ペースト上にハンダ付けによって陰極端子を出し、樹脂封口して固体電解コンデンサを作製した。

## 実施例 10

実施例 9 で過硫酸アンモニウムの濃度を0.3モル/lにした以外は実施例 9 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。このときの半導体層は約35重量%の二酸化鉛と約65重量%の硫酸鉛から成る混合物であることを確認した。

## 実施例 11

実施例 9 で反応母液(混液)中に過酸化水素を0.05モル/l加えた以外は実施例 9 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。このときの半導体層は約50重量%の二酸化鉛と約50重量%の硫酸鉛から成る混合物であることを確認した。

## 実施例 12

実施例 9 で反応母液(混液)中に過酸化水素を0.2モル

／ $\phi$  加えた以外は実施例9と同様にして固体電解コンデンサを作製した。このときの半導体層は約94重量%の二酸化鉛と約6重量%の硫酸鉛から成る混合物であることを確認した。

実施例9～12で作成した固体電解コンデンサの特性値を表4に示す。

表 4

	半導体層 の $\text{PbO}_2$ 含 量(wt%)	容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta^*$ (%)	$\text{LC}^{**}$ ( $\mu\text{A}$ )	ESR ( $\Omega$ )
実施例1	28	2.1	3.2	0.08	20
実施例2	35	2.0	2.7	0.15	17
実施例3	50	1.8	2.0	0.39	14
実施例4	94	1.6	1.5	0.52	12

10

註) \* 120Hzでの値

\*\* 25Vでの値